

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-332072
(P2000-332072A)

(43)公開日 平成12年11月30日(2000.11.30)

(51)Int.Cl.⁷
H 0 1 L 21/66

識別記号

F I
H 0 1 L 21/66

テーマコード(参考)
L 4 M 1 0 6

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平11-140045

(22)出願日 平成11年5月20日(1999.5.20)

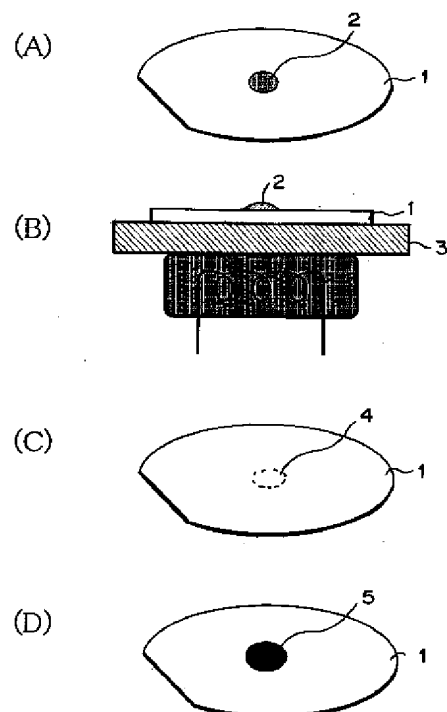
(71)出願人 000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(72)発明者 桃井 一隆
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内
(72)発明者 本間 則秋
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内
(74)代理人 100065385
弁理士 山下 穰平
Fターム(参考) 4M106 AA01 AA13 BA12 DH01 DH56
DH60

(54)【発明の名称】 半導体基板の表面分析方法

(57)【要約】

【課題】 半導体基板表面上に存在する金属不純物の種類および量を化学分析する際に、表面酸化膜を分解するための酸を汚染の混入無く分析に適した酸に置換し、超高感度分析を行なうことを目的とする。

【解決手段】 半導体基板1表面上の酸化膜を弗化水素酸を含む分解液2によって完全に分解すると同時に金属不純物を回収する。加熱手段3によって分解液2を蒸発させた後、分解液が蒸発した箇所4に希硝酸5を滴下する。金属不純物を希硝酸5の中に再溶解させた後、液滴を回収し、原子吸光分析法あるいは誘導結合プラズマ質量分析法によって半導体基板表面上に存在する極微量金属不純物の種類および量を測定する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体基板表面上の酸化膜を酸によって分解する工程、

該酸化膜を分解した酸を前記半導体基板表面上で蒸発させる工程、

前記酸の蒸発した箇所に別種の酸を滴下することによって前記半導体基板表面上の金属不純物を回収する工程、該回収した金属不純物を分析する工程、を有することを特徴とする半導体基板の表面分析方法。

【請求項2】 前記半導体基板は、シリコンウェハあるいはSOIウェハであることを特徴とする請求項1記載の半導体基板の表面分析方法。

【請求項3】 前記半導体基板表面上の酸化膜は、半導体基板を空气中に放置しておいた場合に形成された自然酸化膜及び／又は洗浄の際に形成された自然酸化膜及び／又は熱酸化膜であることを特徴とする請求項1記載の半導体基板の表面分析方法。

【請求項4】 前記酸化膜を分解する酸は、ガスあるいは液滴として前記半導体基板表面上に供給されることを特徴とする請求項1記載の半導体基板の表面分析方法。

【請求項5】 前記酸化膜を分解する酸は、弗化水素酸あるいは弗化水素酸に酸化剤を加えた混酸であることを特徴とする請求項1記載の半導体基板の表面分析方法。

【請求項6】 前記混酸中の酸化剤は、過酸化水素水、あるいは希硝酸であることを特徴とする請求項5記載の半導体基板の表面分析方法。

【請求項7】 前記酸化膜を分解する酸は、同時に前記半導体基板表面上に存在する金属不純物を回収することを特徴とする請求項1記載の半導体基板の表面分析方法。

【請求項8】 前記半導体基板表面上の酸化膜を完全に分解し終えた前記酸は、前記半導体基板表面上の中央1箇所に液滴として集められることを特徴とする請求項1に記載の半導体基板の表面分析方法。

【請求項9】 前記酸化膜を分解した酸を前記半導体基板表面上で蒸発させる工程は、前記半導体基板の裏面から加熱する加熱手段、あるいは前記半導体基板表面上を該表面に接触すること無く加熱する加熱手段によって加熱することにより行なわれることを特徴とする請求項1に記載の半導体基板の表面分析方法。

【請求項10】 前記酸化膜を分解した酸を前記半導体基板表面上で蒸発させた後に、前記半導体基板を室温まで冷却させることを特徴とする請求項9に記載の半導体基板の表面分析方法。

【請求項11】 前記別種の酸が希硝酸であることを特徴とする請求項1記載の半導体基板の表面分析方法。

【請求項12】 前記別種の酸に、前記半導体基板表面上の金属不純物が再溶解されて回収されることを特徴とする請求項1記載の半導体基板の表面分析方法。

【請求項13】 前記希硝酸中の金属不純物分析方法

は、液状の被測定試料から元素の種類と量とを測定できる方法であることを特徴とする請求項1に記載の半導体基板の表面分析方法。

【請求項14】 半導体基板表面上の酸化膜を弗化水素酸を含む酸によって完全に分解すると同時に金属不純物を回収する工程と、

前記酸を該半導体基板表面上で蒸発させる工程と、

前記酸が蒸発した箇所に希硝酸を滴下して該金属不純物を該希硝酸中に再溶解させる工程と、

10 前記金属不純物を含む希硝酸の液滴を回収し、原子吸光分析法あるいは誘導結合プラズマ質量分析法によって該液滴中に存在する極微量金属不純物を測定する工程と、を有することを特徴とする半導体基板の表面分析方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体基板の表面分析方法に関し、特に、半導体基板表面上の金属不純物量を高感度に分析するための前処理に関するものである。

20 【0002】

【従来の技術】近年の半導体素子の高集積化に伴い、素材である半導体基板に対する高品質化への要求は一層高まっている。半導体基板表面上、もしくは内部に存在する金属不純物はデバイスの特性や信頼性に悪影響を与えるため、その存在量を特に半導体基板表面上については 10^{10} (原子/cm²)以下に抑えることが要求される。

【0003】このような極微量金属不純物を定量的に測定する方法としては、原子吸光分析法や誘導結合プラズマ質量分析法が広く用いられている。これらの分析法では被測定試料は溶液である必要があるため、従来は、例えば、特開平2-28533号公報に記載されるように、半導体基板表面を弗化水素酸蒸気により疎水化し、弗化水素酸を含む回収液を滴下して基板表面上で走査させることによって金属不純物を回収する方法や、あるいは、特開平2-272359号公報記載のように、酸化膜を有する基板表面上に弗化水素酸を含む溶液を滴下し、液滴の自走によって基板表面上の金属不純物を回収する方法が採られていた。

【0004】

40 【発明が解決しようとする課題】しかしながら、例えば原子吸光分析法においては、弗化水素酸を含む溶液中では、特に、アルミニウムの感度が著しく減少してしまうという問題点があった。これは、原子化過程における昇温中に生成する弗化アルミニウムが難解離性かつ昇華性であり、昇温と共に弗化アルミニウムとして揮発してしまうためであると考えられている。

【0005】この問題を解決するために、例えば、特開平7-130808号公報記載の技術のように、弗化水素酸を含む溶液によって半導体基板表面上の酸化膜を分解し、回収液を清浄なテフロン容器中に移し、加熱手段

を用いて回収液を蒸発・乾固させ、希硝酸によって金属不純物を再回収する方法が知られている。ところがテフロン表面は多孔質であるため、加熱の際にこの孔中に含まれる金属不純物が表面上に析出し、本来測定すべき半導体基板表面上に存在する金属不純物のみを正確に定量分析できないという問題点があった。

【0006】〔発明の目的〕本発明の目的は、半導体基板表面上の金属不純物を、アルミニウムのような従来、原子吸光法では測定が困難であった元素を含め、簡便かつ汚染の影響無く高感度に定量分析する手段を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するための手段として、半導体基板表面上の酸化膜を酸によって分解する工程、該酸化膜を分解した酸を前記半導体基板表面上で蒸発させる工程、前記酸の蒸発した箇所（図1（C））に別種の酸を滴下することによって前記半導体基板表面上の金属不純物を回収する工程、該回収した金属不純物を分析する工程、を有することを特徴とする半導体基板の表面分析方法を提供するものである。

【0008】〔作用〕本発明によれば、半導体基板表面上に存在する金属不純物の種類および量を化学分析する際に、表面酸化膜を分解するための酸を、汚染の混入無く、分析に適した別種の酸に置換した後、分析することにより、高感度な分析を行なうことができる。

【0009】また、本発明によれば、弗化水素酸を含む酸化膜分解液を該半導体基板表面上でそのまま蒸発・乾固させ、かつ、その蒸発した箇所に希硝酸等の別種の、分析に適した酸を滴下して、酸の置換を行なうため、金属不純物を回収した酸が、従来の方法のようにテフロン容器等の他の器具類に一切接触することがなく、このため、半導体基板表面上に存在する金属不純物のみを正確に定量できる。

【0010】また、本発明によれば、半導体基板表面上の酸化膜は、弗化水素酸蒸気あるいは弗化水素酸を含む液滴によって完全に分解されると同時に、半導体基板表面上に存在する金属不純物を、該表面上に露結した弗化水素酸中、あるいは、弗化水素酸を含む液滴中に溶解することができる。

【0011】

【発明の実施の形態】図1は、本発明の方法をシリコンウエハに実施した実施形態を示す模式的工程図である。

【0012】図1（A）は、シリコンウエハ等の半導体基板1表面に弗化水素酸の液滴2を滴下した状態を示す図であり、半導体基板1の酸化膜（不図示）を弗化水素酸2によって分解すると同時に、半導体基板表面の金属不純物を、弗化水素酸液滴2中に回収する。

【0013】次に、この状態を保持したまま、該半導体基板1を適切な加熱手段3を用いて加熱し、弗化水素酸2を徐々に蒸発させる。図1（B）は、半導体基板1を

電熱ヒーター3によって加熱している様子を示したものである。

【0014】加熱手段3としては、電熱ヒーターのように半導体基板1の裏面から加熱する手段、あるいは赤外線ランプのように液滴2を基板表面に接触することなく加熱することができる手段等、半導体基板を汚染させる心配の無いものであればその種類は問わない。加熱の際に水および弗化水素酸は蒸発するが、金属不純物は蒸気圧が低いため、そのまま基板表面上に残る。

10 【0015】次に、弗化水素酸2の蒸発後、半導体基板1を室温まで冷却させる。尚、半導体基板を放置しておいても、外部からの金属汚染混入が無いような清浄度の高い環境の場合には、特に加熱手段を用いずに弗化水素酸を自然蒸発させても良く、この場合は、室温まで冷却する工程は、不要である。

【0016】半導体基板が十分に冷却してから、図1（C）の弗化水素酸が蒸発した箇所4上に、図1（D）に示すように、別種の酸として、希硝酸5を滴下し、しばらく放置した後に回収する。

20 【0017】この回収した希硝酸液を、原子吸光分析法あるいは誘導結合プラズマ質量分析法の被測定試料とする。

【0018】すなわち、図1に示すように、半導体基板1表面上の酸化膜を弗化水素酸を含む分解液2によって完全に分解すると同時に金属不純物を回収する。次に加熱手段3によって分解液2を蒸発させた後、分解液2が蒸発した箇所4に回収液として希硝酸5を滴下する。金属不純物を希硝酸5の中に再溶解させた後、回収液滴を回収し、原子吸光分析法あるいは誘導結合プラズマ質量分析法によって半導体基板表面上に存在する極微量金属不純物の種類および量を測定する。

【0019】尚、図2は、本発明の方法を概略的に示すフローチャートである。

【0020】

【実施例】以下に本発明の実施例を示す。

【0021】〔実施例1〕清浄な6インチ半導体基板表面上に、Cu、Fe、Al、Ni、Cr、Znの6元素について、各 5×10^{10} （原子/cm²）の汚染をあらかじめ付着させ、これに対して本発明を適用した。実験は、クリーンルーム内のクリーンドラフト中で行な

40 った。また、水は超純水を、薬品は超高純度規格のものをを用いた。

【0022】まず、半導体基板が空気中の酸素と反応することによって形成された自然酸化膜を、弗化水素酸と過酸化水素水との混合溶液によって分解し、次にこの分解液をホットプレート上で加熱して蒸発させた。蒸発に要した時間は5分であった。次に、この基板を5分間冷却させた後、蒸発箇所に、別種の酸として、0.2Mの希硝酸を400μl滴下し、2分間放置した。この希硝酸液をマイクロピペットで回収し、原子吸光分析を行な

った。

【0023】図3は、半導体基板表面上の金属不純物濃度を求めるための検量線を、0.2Mの硝酸と弗化水素酸溶液中の場合とでアルミニウムについて比較したものである。なおアルミニウムの原子化を促進するために、修飾剤としてマグネシウムを添加した。この図から、希硝酸溶液中では正確な検量線が得られるのに対し、希弗化水素酸溶液中ではアルミニウムの原子化が著しく阻害されていることがわかる。このことからアルミニウムのような元素を原子吸光分析する場合には、酸溶液を弗化

水素酸系から希硝酸のような別種の酸に置換しなければ*

表1

元素名	Cu	Fe	Al	Ni	Cr	Zn
回収率(%)	95	100	100	100	97	100

【実施例2】図4は、本発明を貼り合わせSOIウェハ製造工程に検査工程として導入したものである。

【0026】まず、シリコンウェハからなるデバイスウェハに対して、陽極化成により多孔質Si層を形成する。次に、この多孔質Si層上に薄膜Si層をエピタクシャル成長させ、さらにエピタクシャル層上に熱酸化膜を形成する。

【0027】一方、シリコンウェハからなるハンドルウェハは、洗浄によって、表面上に存在する金属や有機物を除去する。このハンドルウェハ上に、前述のデバイスウェハの熱酸化膜表面を貼り合わせる。貼り合わせを強固なものにするため、熱処理を加える。

【0028】このようにして得た貼り合わせ多層構造ウェハの、デバイスウェハ側上部を機械的に研削し、さらに多孔質Si層のみをウェットエッチングによって高選択的にエッチングする。この結果、エピタクシャル層が最表面に現れるため、表面を水素アニール法によって平滑化する。最後に洗浄を実施し、貼り合わせSOIウェハが完成する。

【0029】本発明は、次のような理由から、図4において「分析」と記した箇所で検査工程として導入される。

【0030】陽極化成前のデバイスウェハの分析（分析1）は、受け入れ検査である。例えば、ロット毎にウェハを1枚抜き取り、本発明を適用する。これにより、突発的に存在する、金属汚染濃度の高いウェハを投入する可能性を低減することができる。

【0031】図4における分析2は、エピタクシャル層表面上の金属汚染量を分析するために、本発明を実施するものである。エピタクシャル成長後のウェハ表面に金属汚染が存在する場合、金属元素によっては、エピタクシャル層上部に形成される熱酸化膜の、耐圧性の劣化や欠陥の発生を生じさせる原因となる。また、エピタクシャル層と熱酸化膜の界面は、SOIウェハにおける内部※50

*ならないことは明らかである。

【0024】本実施例の分析結果を表1に示す。表1は、上記各金属を、 5×10^{10} （原子/cm²）故意に汚染したウェハに対して本発明を適用した際の回収率を表すものである。この結果から、本発明は半導体基板表面および回収液が、酸の置換時に他の器具と接触することが無いために汚染の影響を受けにくく、精度の高い測定を可能にしていることがわかる。

【0025】

【表1】

※の界面となるため、ここに存在する金属不純物はSOIウェハ内に閉じ込められ、デバイス特性に悪影響を与える原因となる。

【0032】図4における分析3は、熱酸化膜表面および酸化膜中の金属汚染量を分析するために、本発明を実施するものである。また、分析4は、ハンドルウェハ表面の金属汚染量を分析するために、本発明を実施するものである。貼り合わせ界面の金属汚染は、エピタクシャル層/熱酸化膜界面の場合と同様に、SOIウェハ内部に閉じ込められてデバイス特性に悪影響を与える可能性があるため、その存在量を厳しく制限する必要がある。

【0033】本発明は破壊検査であるため、工程途中の全てのウェハに対して実施することはできない。そこで、洗浄したダミーシリコンウェハを各工程に個別に投入し、一定期間毎に本発明による金属汚染分析を実施する。これによって、各工程において付着する金属汚染に関する傾向を、数値データとして得ることができる。この数値データから、定量的な管理基準、あるいはウェハ選別基準を設定することにより、以降は任意の抜き取り検査によって、各工程を金属汚染に対して厳しく管理することが可能となる。

【0034】図4における分析5は、製造されたSOIウェハの出荷検査に本発明を適用するものである。出荷製品を抜き取り、本発明の実施によって金属汚染に関する数値データを添付することにより、製品に対する信頼性を高めることができる。

【0035】表2は、分析データの一例である。膜厚構成が同じSOIウェハについて、異なるロットから1枚ずつウェハを抜き取り、本発明を実施した。金属汚染に関する出荷基準を 1×10^{10} （原子/cm²）以下と定めると、Lot2は、FeおよびAlに関して出荷基準をオーバーしていることがわかる。よってこのロットに関しては、もう1枚ウェハを抜き取り分析を行なう、あるいは追加で洗浄を実施し、再度分析を行なう、といっ

た措置が必要となる。また、各工程の金属汚染低減に対する対策が進み、出荷製品の金属汚染レベルが安定して低くなったことが統計的に確認された場合、基準値をさらに厳しくすることも可能である。

【0036】以上のように、本発明を貼り合わせSOIウェハ製造工程に検査工程として導入することにより、各工程の金属汚染に対する管理基準の設定、および出荷製品の金属汚染に対する信頼性の向上といった効果を得*

表 2

元素名	Cu	Fe	Al	Ni	Cr	Zn	Na
Lot 1	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4
Lot 2	<0.4	5.9	1.9	<0.4	<0.4	<0.4	0.7
Lot 3	<0.4	<0.4	0.7	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4
Lot 4	<0.4	<0.4	0.8	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4

単位: $\times 10^{10}$ 原子/cm²

【0039】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、
①原子吸光分析において弗化水素酸を使用しないため、アルミニウム等の弗化水素酸による減感の影響の大きな元素を精度良く測定することができる；
②弗化水素酸から希硝酸への置換を同じ半導体基板表面上でそのまま行うため、外部からの汚染の侵入が無い；といった効果を得ることができ、原子吸光分析や誘導結合プラズマ質量分析法による精度の高い金属汚染定量分析が可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を半導体基板（シリコンウェハ）に対して実施した例を示す工程図である。

※

*ることができる。

【0037】なお、本発明の検査工程としての導入は、貼り合わせSOIウェハ製造工程に限ったものではなく、他のSOIウェハ製造工程、および他の半導体基板製造工程に対しても、同様に適用可能であることは言をまたない。

【0038】

【表2】

※【図2】本発明の方法を示すフローチャートである。

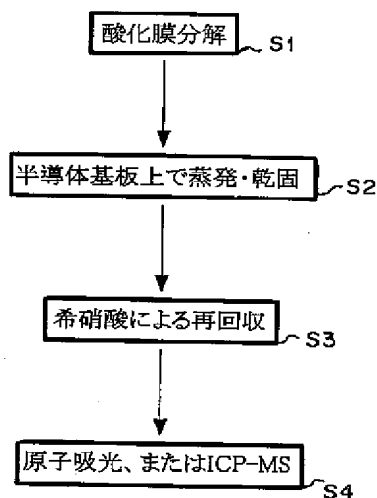
【図3】0.2M弗化水素酸溶液中と0.2M硝酸溶液中におけるアルミニウムの検量線の傾きを比較した図である。

20 【図4】貼り合わせウェハ製造工程へ本発明を検査工程として導入した実施例を示す工程図である。

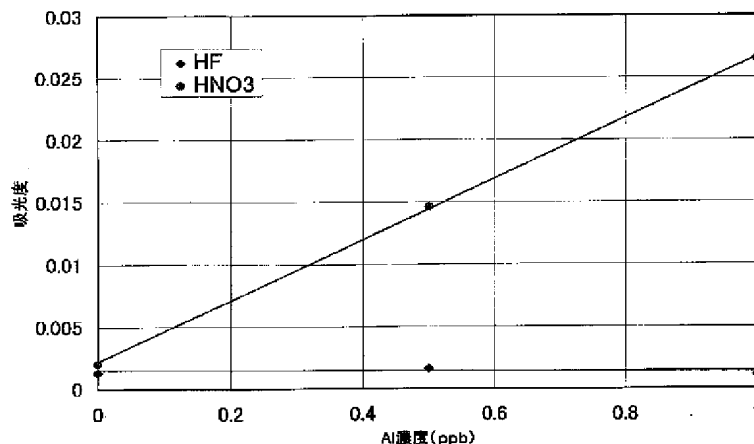
【符号の説明】

- 1 半導体基板（シリコンウェハ）
- 2 弗化水素酸液滴
- 3 電熱ヒーター（加熱手段）
- 4 弗化水素酸の蒸発した箇所
- 5 希硝酸液滴

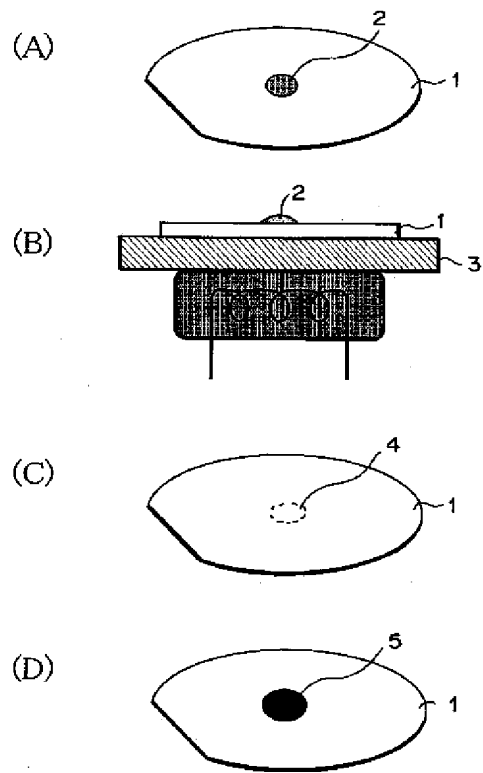
【図2】



【図3】

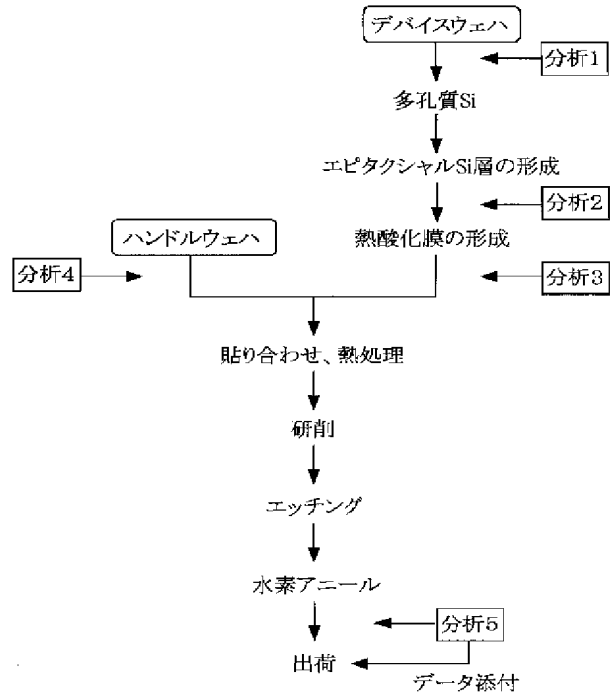


【図1】



【図4】

貼り合わせSOIウェハ製造工程



PAT-NO: JP02000332072A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000332072 A
TITLE: SURFACE ANALYSIS METHOD OF
SEMICONDUCTOR SUBSTRATE
PUBN-DATE: November 30, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MOMOI, KAZUTAKA	N/A
HONMA, NORIAKI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
CANON INC	N/A

APPL-NO: JP11140045
APPL-DATE: May 20, 1999

INT-CL (IPC): H01L021/66

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To perform an ultra-high sensitivity analysis, when analyzing chemically the kinds and quantities of metallic impurities existent on the surface of a semiconductor substrate, by substituting for a conventional acid for decomposing a surface oxidation film an analysis suited acid accompanied by no entrapped contaminant.

SOLUTION: An oxide film on the surface of a semiconductor

substrate 1 is decomposed completely by a decomposing liquid 2 which includes hydrofluoric acid to recover simultaneously with the decomposition metal impurities. After vaporizing the decomposing liquid 2 by a heating means 3, a dilute nitric acid 5 is dropped on a place 4 of the decomposing liquid 2 being vaporized therefrom. After dissolving again the metal impurities in the dilute nitric acid 5, the liquid drops are recovered to measure the kinds and quantities of the trace amount of metal impurities existent on the surface of the semiconductor substrate 1 by atomic absorption method or inductively coupled plasma/mass spectrometry.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO